

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-12633

(P2003-12633A)

(43)公開日 平成15年1月15日 (2003.1.15)

(51)Int.Cl.
C 07 C 291/04
B 01 J 31/10
// C 07 B 61/00

識別記号
300

F I
C 07 C 291/04
B 01 J 31/10
C 07 B 61/00

テ-73-ト*(参考)
4 G 0 6 9
Z 4 H 0 0 6
3 0 0 4 H 0 3 9

審査請求 有 請求項の数5 OL (全4頁)

(21)出願番号 特願2001-203338(P2001-203338)

(22)出願日 平成13年7月4日 (2001.7.4)

(71)出願人 396020800
科学技術振興事業団
埼玉県川口市本町4丁目1番8号
(71)出願人 301021533
独立行政法人産業技術総合研究所
東京都千代田区霞が関1-3-1
(72)発明者 田中 正人
茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法
人産業技術総合研究所つくばセンター内
(74)代理人 100102668
弁理士 佐伯 慶生

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 第三級アミンN-オキシドの製造法

(57)【要約】

【課題】 本発明は、第三級アミンと過酸化水素の反応による、効率的かつ触媒の分離が容易な第三級アミンN-オキシドの新規製造法を提供することをその課題とする。

【解決手段】 本発明は、第三級アミンと過酸化水素をスルホン酸基が結合した高分子化合物を触媒に用いて反応させることを特徴とする、第三級アミンN-オキシドの製造法に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 第三級アミンと過酸化水素をスルホン酸基が結合した高分子化合物を触媒に用いて反応させることを特徴とする、第三級アミンN-オキシドの製造法。

【請求項2】 第三級アミンが下記一般式(1)



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、同シクロアルキル基、同アリール基、同アラルキル基又は同複素環基を示す。また、 R^1 、 R^2 及び R^3 の何れか二つが互いに結合して窒素原子と一緒にになって環を形成していても良く、更には、 R^1 、 R^2 及び R^3 の何れか二つが2価の原子又は/及び2価の官能基を介して互いに結合して窒素原子と一緒にになって環を形成していても良い。)で表される化合物であり、第三級アミンN-オキシドが下記一般式(2)



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 は前記と同じ。)で表される化合物である請求項1に記載の製造法。

【請求項3】 スルホン酸基が結合した高分子化合物が、側鎖にスルホン酸基が結合したスチレン重合体である請求項1又は2に記載の製造法。

【請求項4】 スルホン酸基が結合した高分子化合物が、側鎖にスルホン酸基が結合したスチレン-ジビニルベンゼン共重合体である請求項1又は2に記載の製造法。

【請求項5】 スルホン酸基が結合した高分子化合物が、側鎖にスルホン酸基が結合したフッ素樹脂である請求項1又は2に記載の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、第三級アミンと過酸化水素の反応による第三級アミンN-オキシドの新規な製造法に関するものである。本発明により提供される第三級アミンN-オキシドは、皮膚に対する刺激が少ない界面活性剤、台所用洗剤、シャンプー等の洗浄剤、化粧品等に幅広く用いられており、また、選択的な酸化剤や重合停止剤の製造原料等としても用いられる有用な物質である。

【0002】

【従来の技術】 第三級アミンと過酸化水素水溶液を反応させて、第三級アミンN-オキシド水溶液を製造する方法は古くから知られている(J. Am. Oil Chem. Soc., 1963, 40, 268-271参照)。この反応の効率を向上させるべく、ジエチレントリアミンベンタ酢酸またはそのアンモニウム塩(特公昭41-14089号公報、特公昭42-11042号公報、U.S.P. 3,432,555号明細書、U.S.P. 3,463,817号明細書)、炭酸水素ナトリウム/スズ酸ナトリウム(特開昭55-28968号公報)、タンクスチレン酸錯体(特開平8-157443号

10

20

30

30

40

50

公報)、クエン酸(特開平11-49741号公報)、ヒドロキシエタンジホスホン酸(特開平11-152260号公報)等を触媒として用い、第三級アミンN-オキシド溶液を製造する方法が報告されている。しかしながらこれらの方法は、反応速度面での改善は認められるが、得られる第三級アミンN-オキシド溶液からの触媒の分離は一般的には容易ではなく、未だ満足しうる方法ではなかった。特に、日常生活に頻用される界面活性剤としての用途においては、製品中に残留する触媒由来の化合物が人体・生体・生態系に及ぼす影響も懸念されるところである。即ち、アミンの過酸化水素酸化を分離が容易な触媒で効率的に進める方法の開発が、強く要望されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、第三級アミンと過酸化水素の反応による、効率的かつ触媒の分離が容易な第三級アミンN-オキシドの新規製造法を提供することをその課題とするものである。

【0004】

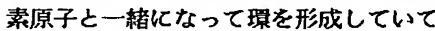
【課題を解決するための手段】 本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意研究の結果、スルホン酸基が結合した高分子化合物を触媒に用いて、第三級アミンと過酸化水素の反応を行うと、第三級アミンN-オキシドの生成が促進され、かつ、触媒の分離も容易であると見出し、本発明を完成するに至った。

【0005】 即ち、本発明は、第三級アミンと過酸化水素をスルホン酸基が結合した高分子化合物を触媒に用いて反応させることを特徴とする、第三級アミンN-オキシドの製造法の発明である。

【0006】 本発明で用いられる第三級アミンとしては、例えば、下記一般式(1)



(式中、 R^1 、 R^2 及び R^3 はそれぞれ独立して、置換基を有していてもよいアルキル基、同シクロアルキル基、同アリール基、同アラルキル基又は同複素環基を示す。また、 R^1 、 R^2 及び R^3 の何れか二つが互いに結合して窒素原子と一緒にになって環を形成していても良く、更には、 R^1 、 R^2 及び R^3 の何れか二つが2価の原子又は/及び2価の官能基を介して互いに結合して窒素原子と一緒にになって環を形成していても良い。)で表される化合物が挙げられ、反応により得られる第三級アミンN-オキシドとしては、例えば、下記一般式(2)



(R^1 、 R^2 及び R^3 は前記と同じ意味を有する)で表される化合物が挙げられる。

【0007】

【発明の実施の形態】 前記一般式(1)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 で示される置換基を有していてもよいアルキル基のアルキル基としては、炭素数1~25、好みしくは1~20の直鎖状又は分歧状のアルキル基が挙

げられ、具体例としては、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、オクチル基、ドデシル基、オクタデシル基等が挙げられる。また、同シクロアルキル基としては、例えば、炭素数3～30、好ましくは3～20、より好ましくは3～10の単環、多環又は縮合環式のシクロアルキル基が挙げられ、より具体的には、シクロプロピル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基等が挙げられる。更に、同アリール基としては、例えば、炭素数6～30、好ましくは6～20、より好ましくは6～14の単環、多環又は縮合環式の芳香族炭化水素基が挙げられ、より具体的には、例えば、フェニル基、トリル基、キシリル基、ナフチル基、メチルナフチル基、アントリル基、フェナントリル基、ビフェニル基等が挙げられる。また、同アラルキル基としては、例えば、炭素数7～30、好ましくは7～20、より好ましくは7～15の単環、多環又は縮合環式のアラルキル基が挙げられ、より具体的には、例えば、ベンジル基、フェネチル基、ナフチルメチル基、ナフチルエチル基等が挙げられる。更にまた、同複素環基としては、環中に少なくとも1個以上の窒素原子、酸素原子又は硫黄原子を有し、1個の環の大きさが5～20員、好ましくは5～15員、より好ましくは5～10員であって、シクロアルキル基、シクロアルケニル基又はアリール基などの炭素環式基と縮合していくてもよい飽和又は不飽和の単環、多環又は縮合環式のものが挙げられ、より具体的には、例えば、ビリジル基、チエニル基、フェニルチエニル基、チアゾリル基、フリル基、ビペリジル基、ビペラジル基、ビロリル基、モルホリノ基、イミダゾリル基、インドリル基、キノリル基、ビリミジニル基等が挙げられる。

【0008】これらアルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基及び複素環基の置換基としては、当該反応に悪影響を及ぼさないものであればどのような置換基でも良いが、例えばメチル基、エチル基、プロピル基等のアルキル基、例えばフェニル基、ナフチル基等のアリール基、例えばメトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、例えばフェノキシ基、ナフチルオキシ基等のアリロキシ基、シアノ基、例えばトリメチルシリル基、トリフェニルシリル基等の置換シリル基、ヒドロキシ基、アミド基、例えばメチルアミド基、プロピルアミド基、テトラデシルアミド基等の置換アミド基、アミノ基、例えばN、N-ジメチルアミノ基、N、N-ジ(β-ヒドロキシエチル)アミノ基、N-オクタデシル-N-(β-ヒドロキシエチル)アミノ基等の置換アミノ基等が挙げられる。また、R¹、R²及びR³の何れか二つが互いに結合して窒素原子と一緒にになって環を形成している場合の環としては、例えば、ビロリシン環、ビペリジン環等が挙げられる。更には、R¹、R²及びR³の何れか二つが2価の原子又は/及び2価の官能基を介して互いに結合して窒素原子と一緒にになって環を形

成している場合の2価の原子及び官能基としては、例えば、酸素原子、窒素原子、シリレン基、エチレンジオキシ基、アリーレンジオキシ基、カルボニル基、スルホキシド基等が例示される。

【0009】本発明の製造法において用いられる第三級アミンの具体例としては、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、N、N-ジメチルドデシルアミン、N、N-ジ(ヒドロキシエチル)ドデシルアミン、N、N-ジメチル(テトラデシルアミドプロピル)アミン、N-ドデシルモルホリン、1-ヒドロキシエチル-2-オクタデシルイミダゾリン、N、N'、N'-トリヒドロキシエチル-N-オクタデシル-1,3-プロビレンジアミン等が好適なものとして挙げられる。

【0010】過酸化水素の使用量には制限はなく使用量に応じてアミンオキシドへの酸化反応は生起するが、一般的には第三級アミンに対して1.0～20.0当量、好ましくは1.0～1.2当量の範囲から選ばれる。

【0011】本発明の製造法において用いられる過酸化水素は、水、アルコール類、エーテル類、ニトリル類、アミド類、スルホキシド類等の溶媒に溶解した溶液として用いるのが好適しい。水以外の溶媒の溶液は、公知の種々の方法で容易に調製することが可能である。本発明の反応に特に好適に用いられる溶媒としては、水、エタノール、i-ブロピルアルコール、t-ブチルアルコール、テトラヒドロフラン等が例示される。

【0012】本発明の製造法は、触媒としてスルホン酸基が結合した高分子化合物を用いる点に特徴を有し、これにより反応が著しく促進される。スルホン酸基が結合した高分子化合物としては、その高分子部分の構造がいかなるものであっても、スルホン酸基が結合したものであれば触媒として効果を発揮するが、反応に用いる溶媒に不溶性のものを用いるのが好適しい。一般には、スチレン重合体、スチレンとジビニルベンゼンの共重合体、或いはフッ素系樹脂等の側鎖にスルホン酸基が結合したものが工業的に入手が容易であり、スチレン重合体系では、例えば、Dai a i on PK228(三菱化学株式会社製)、Amberlyst 15(オルガノ株式会社製)等が、スチレン-ジビニルベンゼン共重合体系では、例えば、MSC-1(ムロマチテクノス株式会社製)等が、また、フッ素系樹脂では、例えば、Nafion NR-50(DuPont社製)、Nafion SAC-13(DuPont社製)等が好適に用いられる。

【0013】触媒として用いられるこれらスルホン酸基が結合した高分子化合物の使用量については、量を増すほど反応が促進されるため、スルホン酸基と第三級アミンの当量比でスルホン酸基を大過剰に用いることが出来る。しかし、反応温度にも依存するが、アミンに対するスルホン酸基の当量が1当量以下であっても、比較的短時間に高収率を達成することも可能である。

【0014】触媒の分離は、反応液の濾過、若しくはデカンテーション等のような通常行われる分離操作により容易に達成され、回収触媒はそのまま繰り返し使用することが可能である。

【0015】

【実施例】本発明を以下の実施例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。

【0016】実施例1

Nafion NR-50 (Du Pont社製) (49 10 9. 9mg、アミンに対するスルホン酸基の当量は0. 04に相当)、7. 5%過酸化水素水溶液 (3. 63mL, 8. 00mmol) 及びN, N-ジメチルデシルアミン (2. 0mL, 7. 26mmol) を混合し、60°Cで2時間攪拌した。反応終了後、¹H NMRを測定したところ、75. 2%の収率でN, N-ジメチルデシルアミンN-オキシドが生成していた。

【0017】実施例2

Nafion NR-50 (Du Pont社製) (1. 5g、アミンに対するスルホン酸基の当量は0. 12に 20相当)、7. 5%過酸化水素水溶液 (3. 63mL, 8. 00mmol) 及びN, N-ジメチルデシルアミン (2. 0mL, 7. 26mmol) を混合し、60°Cで2時間攪拌した。反応終了後、¹H NMRを測定したところ、88. 7%の収率でN, N-ジメチルデシルアミンN-オキシドが生成していた。

【0018】比較例1

7. 5%過酸化水素水溶液 (3. 63mL, 8. 00mmol) とN, N-ジメチルデシルアミン (2. 0mL, 7. 26mmol) を混合し、60°Cで2時間攪拌した。反応終了後、¹H NMRを測定したところ、40. 3%の収率でN, N-ジメチルデシルアミンN-オキシドが生成していた。

【0019】実施例3

Nafion NR-50 (Du Pont社製) (49 9. 9mg、アミンに対するスルホン酸基の当量は0. 04に相当)、11. 6M過酸化水素/エタノール溶液 *

* (0. 690mL, 8. 00mmol) 及びN, N-ジメチルデシルアミン (2. 0mL, 7. 26mmol) を混合し、60°Cで9時間攪拌した。反応終了後、Nafion NR-50をろ別し、さらに過剰に存在する過酸化水素を触媒量の二酸化マンガンで分解し、反応溶液をろ過した。ロータリーエバボレーターを用いてエタノールを留去したところ、N, N-ジメチルデシルアミンN-オキシドが白色固体として1. 61g (6. 98mmol)、96. 1%の収率で得られた。

【0020】比較例2

11. 6M過酸化水素/エタノール溶液 (0. 690mL, 8. 00mmol) とN, N-ジメチルデシルアミン (2. 0mL, 7. 26mmol) を混合し、60°Cで9時間攪拌した。反応終了後、過剰に存在する過酸化水素を触媒量の二酸化マンガンで分解し、反応溶液をろ過した。ロータリーエバボレーターを用いてエタノールを留去したところ、N, N-ジメチルデシルアミンN-オキシドが白色固体として1. 14g (4. 94mmol)、68. 0%の収率で得られた。

【0021】実施例4

Nafion NR-50 (Du Pont社製) (5. 0g)、7. 5%過酸化水素水溶液 (3. 63mL, 8. 00mmol) 及びN-ドデシルモルホリン (2. 0mL, 6. 71mmol) を混合し、60°Cで15時間攪拌した。反応終了後、¹H NMRを測定したところ、95. 4%の収率でN-ドデシルモルホリンN-オキシドが生成していた。

【0022】

【発明の効果】本発明の方法によれば、刺激性の低い界面活性剤、洗浄剤、化粧品や選択的な酸化剤などに幅広く用いられている有用な物質である第三級アミンN-オキシドを、対応するアミンと過酸化水素の反応から効率的かつ安全に製造できる。また、触媒として使用するスルホン酸基が結合した高分子化合物は、反応系からの分離が容易なため、製品中に混入或いは残存する可能性が極めて低い。従って、本発明は工業的に多大な効果をもたらす発明である。

フロントページの続き

(72)発明者 佐藤 一彦

茨城県つくば市東1-1-1 独立行政法人産業技術総合研究所つくばセンター内

(72)発明者 碓井 洋子

千葉県我孫子市柴崎台3-17-14 ヴィラ
プログレス202

F ターム(参考) 4G069 AA02 BA22A BA22B BE22A

BE22B CB07 DA08

4H006 AA02 ACS9 BA72 BE32

4H039 CA72 CC60